

PATENT ABSTRACT OF CHINA

(11)Publication No. : CN 1283604A

(43)Date of publication of application: 2001. 2. 14

(21)Application No. : 2000122609

(22)Date of filing : 2000. 8. 3.

(54) Title: Process for producing acrolein and acrylic acid

(57) Abstract

A process comprising producing acrolein and acrylic acid by vapor-phase catalytic oxidation of propylene with molecular oxygen or molecular oxygen-containing gas in a fixed-bed multitubular reactor, wherein(a) the catalysts are compound oxide catalysts of formula $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Bi}_c\text{Fe}_d\text{A}_e\text{B}_f\text{C}_g\text{D}_h\text{O}_x$ wherein Mo is molybdenum; W is tungsten, Bi is bismuth; Fe is iron; A is one or more element selected from cobalt and nickel; B is one or more element selected from phosphorus, antimony, boron, tin, cerium, niobium, lead, chromium and zinc; C is one or more element selected from alkali metals and thallium; D is one or more element selected from silicon, aluminum, titanium and zirconium; O is oxygen; a, b, c, d, e, f, g, h and x are the atomic ratios of Mo, W, Bi, Fe, A, B, C, D and O, respectively; such that when a is 12, b is from 0 to 5, c is from 0.1 to 10, d is from 0.1 to 10, e is from 1 to 20, f is from 0 to 5, g is from 0.001 to 3, h is from 0 to 30, and x has a value determined by the oxidation state of each element, and(b) the catalysts are filled in each reaction tube so as to provide two or more reaction zones disposed along the axis of the tube and such that the ratio of Bi and Fe atomic content to Mo atomic content for the catalyst in the reaction zone on the gas outlet side (M1) is less than the ratio of Bi and Fe atomic content to Mo atomic content for the catalyst in the reaction zone on the gas inlet side (M2).

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 27/14

C07C 47/22 C07C 45/35

C07C 57/04 C07C 51/25

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00122609.6

[43] 公开日 2001 年 2 月 14 日

[11] 公开号 CN 1283604A

[22] 申请日 2000.8.3 [21] 申请号 00122609.6

[30] 优先权

[32] 1999.8.4 [33] JP [31] 221428/1999

[71] 申请人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72] 发明人 谷本道雄 柚木弘己

弘中秀幸 木村直正

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 王其源

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 生产丙烯醛和丙烯酸的方法

[57] 摘要

本发明提供存在含 Mo-Bi-Fe 化合物的氧化物催化剂的条件下,通过蒸气相氧化丙烯生产丙烯醛和丙烯酸的方法,所述催化剂填充在固定床多管反应器中,该方法能够在长时间内以高收率稳定生成丙烯醛和丙烯酸。该方法的特征在于沿轴向配置两个或多个反应区的各管式反应器中,各区充填不同催化剂,即从气体入口端到气体出口端所填催化剂中 Bi 和/或 Fe 含量与 Mo 含量之比减小。

知识产权出版社出版

ISSN 1000-8427 4



权 利 要 求 书

1、一种在固定床多管反应器中，利用分子氧或含分子氧的气体蒸气相催化氧化丙烯生产丙烯醛和丙烯酸的方法，该方法包括：

(a) 使用下式复合氧化物作为催化剂，

5



(I)

其中 Mo 为钼；W 为钨；Bi 为铋；Fe 为铁；A 为选自钴和镍的至少一种元素；B 为选自磷、铈、硼、锡、铈、铈、铝、铬和铈的至少一种元素；C 为选自碱金属和铈的至少一种元素；D 为选自硅、铝、钛和锆的至少一种元素；O 为氧；a、b、c、d、e、f、g、h 和 x 分别为 Mo、W、Bi、Fe、A、B、C、D 和 O 的原子数；而当 a 为 12 时，b 为 0 至 5，c 为 0.1 至 10，d 为 0.1 至 10，e 为 1 至 20，f 为 0 至 5，g 为 0.001 至 3，h 为 0 至 30，x 由各元素的氧化态确定，和

15 (b) 将沿轴向配置有两个或多个反应区的各个反应管中填充该催化剂，使得填充在气体出口端的反应区中的催化剂比填充在气体进口端的反应区中的催化剂具有更低的 Bi 和/或 Fe 含量与 Mo 含量之比。

2、根据权利要求 1 的方法，当填充在气体进口端反应区中的催化剂的 Bi 和/或 Fe 含量与 Mo 含量之比以 M_1 表示，填充在气体出口端反应区中的催化剂的 Bi 和/或 Fe 含量与 Mo 含量之比以 M_2 表示时， M_1 和 M_2 要满足下述关系式： $1 < M_1/M_2 < 100$ 。

3、根据权利要求 1 或 2 的方法，其中具有不同 A 类元素含量与 Mo 含量之比的催化剂在反应区中的填充方式是，使得从气体进口端至气体出口端，所述比例增加。

4、根据权利要求 3 的方法，当填充在气体进口端反应区中催化剂的 A 类元素含量与 Mo 含量之比以 N_1 表示，填充在气体出口端反应区中催化剂的 A 类元素含量与 Mo 含量之间的之比以 N_2 表示时， N_1 和 N_2 要满足下述关系式： $0.01 < N_1/N_2 < 1$ 。

5、根据权利要求 1 至 4 任一项的方法，其中反应区数量为 2 或 3。

30



说明书

生产丙烯醛和丙烯酸的方法

5 本发明涉及生产丙烯醛和丙烯酸的方法。更具体地说，本发明涉及存在含钼-铋-铁氧化物催化剂的条件下，通过蒸气相氧化丙烯生产丙烯醛和丙烯酸的方法。

通过蒸气相氧化丙烯生产丙烯醛和丙烯酸的方法中，通常要使用以钼、铋和铁为基础的复合氧化物催化剂。

10 这种以钼、铋和铁为基础的复合氧化物催化剂的一个缺点在于：当反应系中存在水蒸气时，其中的钼成分会升华，特别是在高温下，可促进钼成分的升华。另外，在放热反应情况下，如丙烯的氧化反应，催化剂床可产生具有非正常高温的局部区域（例如热点），该局部区域创造了一种钼成分更易于升华的环境。进一步，升华的钼成分可聚集在低温区，导致催化剂床压降增加，从而使得热点温度进一步升高。

为了解决这些问题，人们在以钼、铋和铁为基础的复合氧化物催化剂中，或在生产丙烯醛和丙烯酸的方法中提出了许多改进方法。例如，日本特许公开 113730/80 公开了使用两种或多种具有不同活性的以钼-铋-铁为基础的复合氧化物催化剂，所述不同活性可通过改变碱金属（如钾或铷）的含量而控制，其中固定床多管反应器的各个反应管20 的两个或多个轴向配置的反应区中填充有所述各催化剂，这样，从所述反应管的气体进口端至其气体出口端，活性逐渐增加。

25 在这些常规的以钼-铋-铁为基础的复合氧化物的催化剂或在生产丙烯醛和丙烯酸的方法中，问题已经解决到了一定的程度。但仍然需要借助于以钼-铋-铁为基础的复合氧化物催化剂，研制进一步改进的生产丙烯醛和丙烯酸的方法。

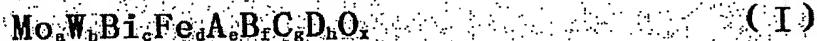
由此，本发明的目的在于提供存在含 Mo-Bi-Fe 化合物的氧化物催化剂的条件下，通过蒸气相氧化丙烯生产丙烯醛和丙烯酸的方法，该方法能够长时间内以高收率稳定生成丙烯醛和丙烯酸。

30 本发明的上述目的可通过下述生产丙烯醛和丙烯酸的方法而达到：在固定床多管反应器中，利用分子氧或含分子氧的气体蒸气相催



化氧化丙烯。所述方法包括：

(a) 使用下式化合物的氧化物作为催化剂，



5

其中 Mo 为钼；W 为钨；Bi 为铋；Fe 为铁；A 为选自钴和镍的至少一种元素；B 为选自磷、铈、硼、锡、铈、铈、铅、铬和铈的至少一种元素；C 为选自碱金属和铈的至少一种元素；D 为选自硅、铝、钛和铈的至少一种元素；O 为氧；a、b、c、d、e、f、g、h 和 x 分别为 Mo、W、Bi、Fe、A、B、C、D 和 O 的原子数；而当 a 为 12 时，b 10 为 0 至 5，c 为 0.1 至 10，d 为 0.1 至 10，e 为 1 至 20，f 为 0 至 5，g 为 0.001 至 3，h 为 0 至 30，x 由各个元素的氧化态确定，和

(b) 将沿轴向配置有两个或多个反应区的各个反应管中填充催化剂，使得填充在气体出口端反应区中的催化剂比填充在气体进口端 15 反应区中的催化剂具有更低的 Bi 和/或 Fe 含量与 Mo 含量之比。

用于本发明的通式 (I) 以钼-铋-铁为基础的复合氧化物催化剂本身是公知的，可通过公知的方法制备。

本发明的实质性特征在于下述事实：固定床多管反应器的各个反应管中以特殊的方式填充有以钼-铋-铁为基础的复合氧化物催 20 化剂。也就是说，根据本发明，在沿轴向配置具有两个或多个反应区（一般具有两个或三个反应区）的各个反应管中填充有两种或多种催化剂，该催化剂具有不同的铋和/或铁含量与钼含量比（下文称为“铋-铁比”），这样，从气体进口端至气体出口端，铋-铁比例减少。例如，在各个反应管具有两个反应区的情况下，可制备 25 两种具有不同铋-铁比例的催化剂。其中，具有较高铋-铁比例的催化剂填充在气体进口端的反应区（下文称为“前段反应区”）中，具有较低铋-铁比例的催化剂填充在气体出口端的反应区（下文称为“后段反应区”）中。

当各元素的含量表示为原子比例时，正如通式 (I) 所定义，本 30 发明的催化剂可在每 12 个钼中含有 0.1 至 10 个铋和 0.1 至 10 个铁。由此，在本发明的实践中，必须在这些范围中制备两种不同铋-铁比

例的催化剂。其中，具有较高铋-铁比例的催化剂必须填充在前段反应区中，具有较低铋-铁比例的催化剂必须填充在后段反应区中。

当填充在前段反应区中的催化剂（下文称为“前段催化剂”）的铋-铁比例（即铋和/或铁与 12 个钼原子的原子比）以 M_1 表示，填充在后段反应区中的催化剂（下文称为“后段催化剂”）的铋-铁比例（即铋和/或铁与 12 个钼原子的原子比）以 M_2 表示时， M_1 和 M_2 优选满足下述关系式： $1 < M_1/M_2 < 100$ ，更优选 $1.1 < M_1/M_2 < 20$ ，最优选 $1.25 < M_1/M_2 < 10$ 。

如果 M_1 等于或小于 M_2 （即 $M_1/M_2 \leq 1$ ），则很难控制钼成分的升华。另一方面，如果 M_1 远远大于 M_2 （如 $100 < M_1/M_2$ ），则由于不能获得所需催化剂的性能，反应温度升高会促进钼成分的升华，出现一些缺陷。

因此，在本发明的优选实施方案中，必需制备满足 $1 < M_1/M_2 < 100$ 关系的前段催化剂和后段催化剂，而且要将它们分别填充在前段反应区和后段反应区中。

在本发明中，A 类元素含量与 Mo 含量之间的比例（下文称为“A 类元素比例”）没有特别的限制。然而，在优选的实施方案中，本发明制备了具有不同元素 A 比例的两种催化剂，并将其填充在反应区中，使得 A 元素比例从气体进口端至气体出口端增加。也就是说，本发明制备了具有不同 A 元素比例的两种催化剂，使得 A 元素与 12 个钼原子之间的原子比在 1 至 20 范围之内。然后，将具有较低 A 元素比例的催化剂填充在前段反应区，具有较高 A 元素比例的催化剂填充在后段反应区。更具体来说，当前段催化剂的 A 元素比例（即 A 元素与 12 个钼原子之间的原子比）以 N_1 表示，后段催化剂的 A 元素比例（即 A 元素与 12 个钼原子之间的原子比）以 N_2 表示时， N_1 和 N_2 必须满足下述关系式： $0.01 < N_1/N_2 < 1$ ，更优选 $0.05 < N_1/N_2 < 1$ ，最优选 $0.1 < N_1/N_2 < 1$ 。

因此，本发明更优选的实施方案中，必需制备满足 $1 < M_1/M_2 < 100$ 和 $0.01 < N_1/N_2 < 1$ 关系的前段催化剂和后段催化剂，而且要将它们分别填充在前段反应区和后段反应区中。

当各个反应管具有三个反应区时，气体进口端的催化剂、中间催

化剂和气体出口端的催化剂的铋-铁之比例分别用 M_1 、 M_2 和 M_3 表示。然后，它们优选满足由 $1 < M_1/M_2 \leq 100$ 和 $1 \leq M_2/M_3 < 100$ 表示的关系。类似地，气体进口端的催化剂、中间催化剂和气体出口端的催化剂的 A 类元素比例分别用 N_1 、 N_2 和 N_3 表示。然后，它们优选满足由 $0.01 < N_1/N_2 \leq 1$ 和 $0.01 \leq N_2/N_3 < 1$ 表示的关系。

用于本发明的催化剂的形状和大小没有特别的限制，任何所需的形状和大小均可适当地从现有催化剂中选择。例如，催化剂可以是球状、圆柱状和环状等各种形状。

用于制备本发明催化剂的方法没有特别的限制。例如，将所需量的包含各自组成元素的复合物适当地溶解或分散在水介质中，在搅拌条件下加热所得溶液或分散液，将其蒸干，将所得固体研制成粉末，利用成型技术（如挤压成形或研磨成形），将粉末制成所需的形状，再煅烧成型的样品，即可得到成型催化剂。在成型方法中，可向其中加入公知的能够有效地改善催化剂强度和结构完整性的材料，如无机纤维（如玻璃纤维）和各种针状单晶。另外，为了控制催化剂性能，使其具有良好的再生性，也可使用公知的添加剂，如粉末粘合剂（如硝酸铵、纤维素、淀粉、聚乙烯醇和硬脂酸）。

用于本发明的催化剂并不局限于上述成型催化剂的形式，也可以是加载催化剂形式。将复合物源沉积在公知载体上，如惰性载体（矾土、硅石、硅铝石、碳化硅、二氧化钛、氧化镁、多孔铝或硅钛石），然后煅烧所得加载件，即可得到载体上的催化剂。另外，在加载催化剂情况下，上述材料（如无机纤维和针状单晶）可用于改善催化剂的强度和结构完整性。再者，上述粉末粘合剂（如硝酸铵）也可用于控制催化剂性能，使其具有良好的再生性。

在制备用于本发明的催化剂中，煅烧成型件或加载件之类的前体可通过在 300 至 600℃ 温度下，于空气流中加热大约 1 至 10 小时进行。

用于本发明氧化反应中的反应条件没有特别的限制，可采用固定床多管反应器中通过蒸气相催化氧化丙烯生产丙烯醛和丙烯酸所用的任何公知反应条件。例如，本发明的氧化反应可在下述条件下进行：提供包含 1 至 15%（体积）丙烯，3 至 30%（体积）分子氧，0 至 60%（体积）水蒸气和 20 至 80%（体积）含氮气、二氧化碳等惰性气

体的气相混合物；在 250 至 450℃ 的温度、0.1 至 1Mpa 的压力和 300 至 5,000 hr⁻¹ 空速 (SV) 下，使该气相混合物穿过填充有催化剂的反应管的反应区。

发明效果

- 5 本发明的方法可以有效地抑制催化剂钼成分的升华，由此可在长时间内稳定地保持催化剂性能，所以能够长时间内稳定地持续以高收率由丙烯生产丙烯醛和丙烯酸。另外，本发明的方法能够抑制升华钼的聚集，而由此增加的催化剂床压降，从而降低使用成本，如降低用于压缩机的电能成本。

10 实施例

以下列实施例更详细地说明本发明。丙烯转化率、选择性、收率和 ΔP (kPa) 定义如下。

丙烯转化率 (mol %) = (反应的丙烯摩尔数) / (丙烯进料的摩尔数) × 100

- 15 选择性 (mol %) = (生成的丙烯醛和丙烯酸的摩尔数) / (反应的丙烯摩尔数) × 100

收率 (mol %) = (生成的丙烯醛和丙烯酸的摩尔数) / (丙烯进料的摩尔数) × 100

ΔP (kPa) = (反应器进口压力) - (反应器出口压力)

20 实施例 1

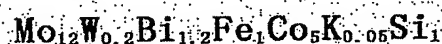
[催化剂的制备]

- 25 搅拌条件下加热 3,000ml 水的同时，将 1,000g 仲钨酸铵和 26g 仲钨酸铵溶解在其中。将 687g 硝酸钴和 191g 硝酸铁分别溶解在 1,000ml 水中。另外，将 275g 硝酸铋溶解在含 50g 浓硝酸和 200g 水的硝酸水溶液中。通过向第一种水溶液中滴加第二和第三水溶液，将前述三种水溶液混合。然后，把 2.4g 硝酸钾溶解在 50ml 水中制得的水溶液和 142g 浓度为 20% (重量) 的硅溶胶按顺序加入到上述混合水溶液中并混合。

- 30 搅拌条件下加热所得悬浮液，蒸发至干并干燥。在将所得固体材料研磨成粉末之后，将该粉末制成直径为 6mm、长度为 6.6mm 的圆柱形，在 460℃ 的空气流下煅烧 8 小时，得到催化剂 (1)。该催化剂 (1)



的组成（即除氧之外的构成元素的原子比；下文也如此）如下：



5 催化剂（1）中，铋—铁比例为 2.2/12，A 类元素的比例为 5/12。

接着，根据上述制备催化剂（1）的相同方法制备催化剂（2），只是硝酸铋的量变成 572g，硝酸铁的量变成 381g。催化剂（2）的组成如下：



在催化剂（2）中，铋—铁比例为 4.5/12，A 类元素的比例为 5/12。

[氧化反应]

15 将直径为 25mm 的不锈钢管式反应器气体进口端填充 500ml 催化剂（2），其气体出口端填充 1,000ml 催化剂（1）。然后将包含 8%（体积）丙烯、14%（体积）氧、10%（体积）水蒸气和 68%（体积）含氮气等惰性气体的水混合物引入前述管式反应器中，接触时间为 2.4 秒，反应持续 8,000 小时。反应初始指标和间隔 8,000 小时后的指标示于表 1。

20 对比实施例 1

以实施例 1 相同的方式进行反应，只是仅使用 1,500ml 催化剂（1），所得结果示于表 1。

对比实施例 2

25 以与实施例 1 相同的方式进行反应，只是仅使用 1,500ml 催化剂（2），所得结果示于表 1。

表 1

	反应时间 (hrs)	反应温度 (℃)	转化率 (mol%)	选择性 (mol%)	收率 (mol%)	ΔP (kPa)
实施例 1	初始状态	310	98.4	94.7	93.2	20.0
	8,000	325	98.2	94.9	93.2	22.0
对比 实施例 1	初始状态	300	98.5	92.2	90.8	19.5
	8,000	315	98.4	90.4	89.0	30.0
对比 实施例 2	初始状态	310	79.7	95.8	76.4	21.0
	8,000	325	81.0	95.6	77.4	21.5

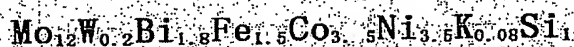
实施例 2

[催化剂的制备]

5 在搅拌条件下加热 3,000ml 水的同时,将 1,000g 仲钨酸铵和 26g 仲钨酸铵溶解在其中。将 481g 硝酸钴、480g 硝酸镍和 286g 硝酸铁分别溶解在 1,000ml 水中。另外,将 412g 硝酸铋溶解在含 50g 浓硝酸和 200g 水的硝酸水溶液中。通过向第一种水溶液中滴加第二和第三中水溶液,将前述三种水溶液混合。然后,将 3.8g 硝酸钾溶解在
10 50ml 水中制得的水溶液和 142g 浓度为 20% (重量) 的硅溶胶按顺序加入到上述混合水溶液中并混合。

在搅拌条件下加热所得悬浮液,蒸发至干并干燥。在将所得固体材料研磨成粉末之后,将该粉末制成外径为 6mm、内径为 2mm 和长度为 6.6mm 的圆环,在 480℃ 的空气流下煅烧 8 小时,得到催化剂 (3)。

15 该催化剂 (3) 的组成如下:



在催化剂 (3) 中,铋-铁比例为 3.3/12, A 类元素的比例为 7/12。

20 接着,根据上述制备催化剂 (3) 的相同方法制备催化剂 (4),只是硝酸钴的量变成 343g、硝酸铋的量变成 687g、硝酸镍的量变成 343g。催化剂 (4) 的组成如下:



在催化剂(4)中,铋-铁比例为 4.5/12, A 类元素的比例为 5/12.

[氧化反应]

- 5 根据实施例 1 描述的相同方法进行反应, 只是利用催化剂(4)替代催化剂(2), 利用催化剂(3)替代催化剂(1). 所得结果示于表 2.

对比实施例 3

- 10 以实施例 2 相同的方式进行反应, 只是仅使用 1,500ml 催化剂(3), 所得结果示于表 2.

对比实施例 4

- 以实施例 2 相同的方式进行反应, 只是仅使用 1,500ml 催化剂(4), 所得结果示于表 2.

15

表 2

	反应时间 (hrs)	反应温度 (℃)	转化率 (mol%)	选择性 (mol%)	收率 (mol%)	ΔP (kPa)
实施例 2	初始状态	310	98.3	95.3	93.7	16.7
	8,000	320	98.2	95.2	93.5	17.5
对比 实施例 3	初始状态	300	98.7	92.5	91.3	16.9
	8,000	310	98.8	90.8	89.7	23.7
对比 实施例 4	初始状态	310	80.1	96.0	76.9	16.2
	8,000	320	77.4	96.3	74.5	16.4

实施例 3

[催化剂的制备]

- 20 在搅拌条件下加热 3,000ml 水的同时, 将 1,000g 仲钨酸铵和 26g 仲钨酸铵溶解在其中. 将 756g 硝酸钴、412g 硝酸镍和 191g 硝酸铁分别溶解在 1,000ml 水中. 另外, 将 229g 硝酸铋溶解在含 50g 浓硝

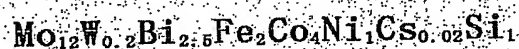
酸和 200g 水的硝酸水溶液中。通过向第一种水溶液中滴加第二和第三中水溶液，将前述三种水溶液混合。然后，将 1.8g 硝酸铈溶解在 50ml 水中制得的水溶液和 142g 浓度为 20%（重量）的硅溶胶按顺序加入到上述混合水溶液中并混合。

- 5 在搅拌条件下加热所得悬浮液，蒸发至干并干燥。在将所得固体材料研磨成粉末之后，将该粉末制成外径为 6mm、内径为 2mm 和长度为 6.6mm 的圆环，在 480℃ 的空气流下煅烧 8 小时，得到催化剂（5）。该催化剂（5）的组成如下：



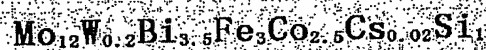
在催化剂（5）中，铋-铁比例为 2/12，A 类元素的比例为 8.5/12。

- 接着，根据上述制备催化剂（5）的相同方法制备催化剂（6），只是硝酸铋的量变成 572g，硝酸铁的量变成 381g，硝酸镍的量变成 15 137g，以及硝酸钴的量变成 550g。催化剂（6）的组成如下：



在催化剂（6）中，铋-铁比例为 4.5/12，元素 A 的比例为 5/12。

- 20 进一步地，根据上述制备催化剂（6）的相同方法制备催化剂（7），只是硝酸铋的量变成 801g，硝酸铁的量变成 572g，硝酸镍的量变成 0g，以及硝酸钴的量变成 343g。催化剂（7）的组成如下：



25

在催化剂（7）中，铋-铁比例为 6.5/12，A 类元素的比例为 2.5/12。

[氧化反应]

- 30 将直径为 25mm 的不锈钢管式反应器气体进口端至气体出口端按顺序填充 500ml 催化剂（7）、500ml 催化剂（6）和 500ml 催化剂（5）。然后将包含 10%（体积）丙烯、16%（体积）氧、10%（体积）水蒸气

和 68% (体积) 含氮气等惰性气体的水混合物引入到前述管式反应器中, 接触时间为 2.4 秒, 反应持续 8,000 小时。反应初始的性能和间隔 8,000 小时后的性能示于表 3。

对比实施例 5

5 以与实施例 3 相同的方式进行反应, 只是仅使用 1,500ml 催化剂 (5), 所得结果示于表 3

对比实施例 6

以与实施例 3 相同的方式进行反应, 只是仅使用 1,500ml 催化剂 (6), 所得结果示于表 3。

10 对比实施例 7

以与实施例 3 相同的方式进行反应, 只是仅使用 1,500ml 催化剂 (7), 所得结果示于表 3。

表 3

	反应时间 (hrs)	反应温度 (°C)	转化率 (mol %)	选择性 (mol %)	收率 (mol %)	ΔP (kPa)
实施例 3	初始状态	310	98.1	94.3	92.5	17.3
	8,000	320	97.9	94.4	92.4	19.7
对比 实施例 5	初始状态	由于局部区域明显温度过热, 故不能继续列举				
对比 实施例 6	初始状态	310	82.4	94.6	78.0	17.0
	8,000	320	80.4	95.3	76.6	17.8
8 比 实施例 7	初始状态	310	70.3	95.6	67.2	17.3
	8,000	320	68.7	95.7	65.7	17.5

15

实施例 4

以与实施例 1 相同的方式进行反应, 只是使用 (3) 替代催化剂 (1), 所得结果示于表 4。

实施例 5

20 以与实施例 1 相同的方式进行反应, 只是使用 (6) 替代催化剂 (2), 所得结果示于表 4。

表 4

	反应时间 (hrs)	反应温度 (°C)	转化率 (mol %)	选择性 (mol %)	收率 (mol %)	ΔP (kPa)
实施例 4	初始状态	310	98.1	94.7	92.9	17.7
	8,000	321	98.3	94.4	92.8	19.2
实施例 5	初始状态	310	98.0	94.6	92.7	18.9
	8,000	325	98.1	94.2	92.4	20.8